

10C
68540

<p>68540 5/33 BASF AG</p> <p>00.00.82-EP-102316 (+909994) (11.08.82) C07f.09/53 02/50 C08k.05/53 G03c.01/88 G03f.01/02</p> <p>Acyl phosphine oxide cpds. useful as photoinitiator - for photopolymerisable coating, lacquer or ink and their prepn.</p>	<p>BADI 14.03.79 *EP ..57-474 C08f.</p> <p>D/S: E(BE CH DE FR GB IT NL SE)</p> <p>New acylphosphine oxide cpds. (I) are of formula: $R_1 R_2 P(O)-CO-R_3$ (in which R₁ and R₂ independently are linear or branched 1-6 C alkyl, cyclohexyl, cyclopentyl, aryl, halogen-, alkyl- or alkoxy-substd. aryl or S- or N-contng. 5- or 6-membered heterocycles. Also, R₂ can be 1-6 C alkoxy or ary(alk)-cxy and R₁ and R₂ together can form a ring. R₃ is a phenyl, pyridyl, furyl or thiophenyl gp. with at least 2 substit., which has substit. A and B on the C atoms adjacent to that to which the carbonyl gp. is attached. A and B independentlly are 1-6 C alkyl alkoxy or alkylthio, 5-7 C cycloalkyl, phenyl or halogen. Alternatively, R₃ is a naphthyl substd. by A and B in the 2,8-positions or β-naphthyl substd. by A and B in the 1,3-positions.</p>	<p>A(2-A9) E(5-G1, 5-G2, 5-G3) G(2-A3, 2-A4A)</p> <p>(I) are specified as photoinitiators for photopolymerisable coatings, lacquers and printing inks, pref. in combination with sec. or tert. amines (II) and/or aromatic ketones (III). They give good reactivity and storage stability.</p>
		<p>PREFERRED PREPARATION</p> <p>Pref. R₃ is 2,4,6- or 2,3,6-trimethylphenyl, 2,6-dimethoxyphenyl, 2,6-dichlorophenyl, 2,6-di(methylthio)phenyl, 2,3,5,6-tetramethylphenyl or 1,3- or 2,8-dimethyl- or dimethoxy-naphthalene-2, or -1. R₁ and R₂ are phenyl, opt. substd. by 1-6C alkyl.</p> <p>PREFERRED COMPOSITION</p> <p>The coating compns., lacquers and printing inks contains 0.001-20 (0.01-4)% (I), 0.5-15% (II) (as</p>

USE/ADVANTAGES

EP-- 57474+

accelerators) and a total of 1-20% photoinitiator system.
The (I) : (III) ratio is 10 : 1 to 1 : 30 (1 : 1-10).

EXAMPLE

A soln. of 225 kg diphenyl-chlorophosphine in 220 l petroleum ether was stirred into a mixt. of 1350 l petroleum ether, 180 l N,N-diethylaniline and 67 l MeOH at 0°C and stirring was continued for 2 h at room temp. After cooling to +5°C and filtration, the filtrate was distilled at 10-20 torr to remove the volatiles and then fractionated at 0.1 - 1 torr, giving 175 kg (80%) diphenyl-methoxy-phosphine (IV), b.pt. 120-124 °C/0.5 torr. 648 kg (IV) were added to 2,4,6-trimethyl-benzoyl chloride and kept 4-5 h under reflux at 50°C, then dissolved in ether at 30°C and treated with petroleum ether until the soln. started to become turbid. 910 kg (87)% 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphine oxide, m.pt. 80-81°C, sep'd. as pale yellow crystals on cooling.(25pp016).
(G)ISR: No search report.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 057 474
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82102316.5

(51) Int. Cl.³: C 07 F 9/53, C 07 F 9/32,
C 07 F 9/58, C 07 F 9/65,
C 08 F 2/50, C 08 K 5/53,
G 03 C 1/68, G 03 F 1/02

(22) Anmeldetag: 09.07.79

(30) Priorität: 14.03.79 DE 2909994

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 11.08.82.
Patentblatt 82/32

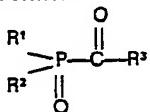
(84) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT NL SE

(72) Erfinder: Lechtken, Peter, Dr., Ludwigshafener
Strasse 6B, D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Bueche, Ingolf, Dr., Am Wasserturm 1,
6737 Boehl-Iggenheim (DE)
Erfinder: Jacobi, Manfred, Dr., Heidelbergerring 32 B,
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Trimborn, Werner, Dr., Hardenburgstrasse 22,
D-6703 Limburgerhof (DE)

(60) Veröffentlichungsnummer der früheren Anmeldung nach
Art. 76 EPÜ: 0007508

54. Acylphosphinoxidverbindungen, ihre Herstellung und Verwendung.

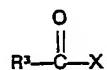
55. Die Erfindung betrifft Acylphosphinoxid-Verbindungen der allgemeinen Formel



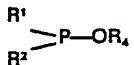
A2 wobei R¹ für einen Alkylrest, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Aryl-, halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Aryl-, einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest steht;

R² die Bedeutung von R¹ hat, wobei R¹ und R² untereinander gleich oder verschieden sein können, oder für einen Alkoxyrest, für einen Aryloxy- oder einen Arylalkoxyrest steht, oder R¹ und R² miteinander zu einem Ring verbunden sind;

R³ für einen mindestens zwiefach substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, Furyl- oder Thienylrest steht, der mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen Substituenten trägt, die Alkyl-, Alkoxy-, Alkythioreste, Cycloalkylreste, Phenylreste oder Halogenatome sein können, ein Verfahren zur Herstellung dieser Acylphosphinoxidverbindungen aus Säurehalogeniden der allgemeinen Formel



worin X für Chlor oder Brom steht und einem Phosphin der allgemeinen Formel



sowie die Verwendung dieser Acylphosphoxide als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Überzugsmitteln, Lacken und Druckfarben.

"Acylphosphinoxidverbindungen, ihre Herstellung und Verwendung"

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Acylphosphinoxid-
5 Verbindungen, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung als
Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Überzugsmitteln,
Lacken und Druckfarben.

Es sind bereits eine Reihe von Initiatoren für die Photo-
10 polymerisation ungesättigter Verbindungen bekannt. Bis-
lang werden hauptsächlich aromatische Ketone wie Aceto-
phenon- und Benzophenonderivate, Thioxanthone sowie Ben-
zoinäther und Benzilketale eingesetzt. Mit derartigen Ini-
15 tiatoren ausgehärtete Massen zeigen jedoch eine unerwünsch-
te Vergilbung, die eine Verwendung auf hellen (weißen) Flä-
chen nicht zuläßt.

Ein weiterer Nachteil ist die oft ungenügende Lagerstabi-
lität der fertig sensibilisierten Harzmischungen, die trotz
20 Dunkellagerung häufig nur einige Tage haltbar sind.

In der Patentanmeldung P 28 30 927.5 wurden bereits Acyl-
phosphinoxid-Verbindungen als Photoinitiatoren vorgeschla-
gen. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Acyl-
25 phosphinoxid-Verbindungen aufzuzeigen, die die oben genann-
ten Nachteile der bekannten Photoinitiatoren nicht aufwei-
sen und auch gegenüber den in der Patentanmeldung
P 28 30 927.5 vorgeschlagenen Verbindungen Verbesserungen
aufweisen.

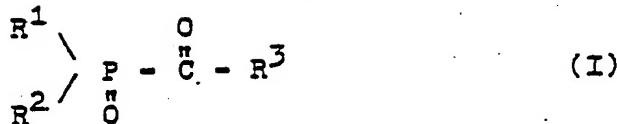
30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Acylphosphin-
oxid-Verbindungen der allgemeinen Formel

0057474

- 2 -

O.Z. 0050/033730

BASF Aktiengesellschaft



5

wobei R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Aryl-, halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Aryl-, einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest steht;

10 15 R^2 die Bedeutung von R^1 hat, wobei R^1 und R^2 untereinander gleich oder verschieden sein können, oder für einen Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen Aryloxy- oder ein Arylalkoxyrest steht, oder R^1 und R^2 miteinander zu einem Ring verbunden sind;

20 25 30 R^3 für einen mindestens zweifach substituierten Phenyl-, Pyridyl-, Furyl- oder Thiophenyl-Rest steht, der mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen die Substituenten A und B trägt, die untereinander gleich oder verschieden sein können, und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthioreste, 5 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkylreste, Phenylreste oder Halogen-, vorzugsweise Chlor- oder Brom-Atome stehen, oder R^3 für einen mindestens in den 2,8-Stellungen durch A und B substituierten α -Naphthylrest oder mindestens in den 1,3-Stellungen durch A und B substituierten β -Naphthylrest steht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Acylphosphinoxid-Verbindungen sowie ihre Verwendung als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Überzugsmitteln, Lacken und

5 Druckfarben.

Bezüglich der allgemeinen Formel (I) der erfindungsgemäßen Acylphosphinoxid-Verbindungen ist im einzelnen folgendes auszuführen:

10 R¹ kann sein ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen wie Methyl-, Äthyl-, i-Propyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Amyl-, n-Hexyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-,

15 Aryl-, wie Phenyl-, Naphthyl-, halogensubstituiertes Aryl, wie Mono- oder Dichlorphenyl-, alkylsubstituiertes Phenyl-, wie Methylphenyl-, Äthylphenyl-, Isopropylphenyl-, tert.-Butylphenyl-, Dimethylphenyl-,

20 alkoxysubstituiertes Aryl-, wie Methoxyphenyl-, Äthoxyphe-nyl-, Dimethoxyphenyl-, S- oder N-haltige fünf- oder sechsgliedrige Ringe, wie Thiophenyl-, Pyridyl-,.

Außer der Bedeutung von R¹ kann R² sein ein Alkoxyrest mit 1 bis 6 C-Atomen, wie Methoxyl-, Äthoxyl-, i-Propoxyl-, Butoxyl-, Äthoxyäthoxyl-, ein Aryloxyrest, wie Phenoxy-, Methylphenyl-, Benzyloxy-;

25 R¹ kann mit R² zu einem Ring verbunden sein, wie z.B. in
30 Acyl-phosphonsäure-o-phenylenestern.

R³ kann ein 2,6-Dimethylphenyl-, 2,6-Dimethoxyphenyl-, 2,6-Dichlorphenyl-, 2,6-Dibromphenyl-, 2-Chlor-6-methoxyphenyl-, 2-Chlor-6-methyl-thio-phenyl-, 2,4,6-Trimethylphenyl-, 2,4,6-Trimethoxyphenyl-, 2,3,4,6-Tetramethylphenyl, 2,6-

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 4 -

O.Z. 0050/033730

- Dimethyl-4-tert.-butylphenyl-, 1,3-Dimethylnaphthalin-2-,
2,8-Dimethylnaphthalin-1-, 1,3-Dimethoxy-naphthalin-2-,
1,3-Dichlornaphthalin-2-, 2,8-Dimethoxynaphthalin-1-, 2,4,6-
Trimethylpyridin-3-, 2,4-Dimethoxy-furan-3- oder ein
5 2,4,5-Trimethylthiophen-3-Rest sein.

Als Beispiele für die erfindungsgemäßen Photoinitiatoren
seien genannt:

- 10 2,6-Dimethylbenzoyl-phenylphosphinsäuremethylester
2,6-Dimethoxybenzoyl-phenylphosphinsäuremethylester
2,6-Dimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid
2,6-Dimethoxybenzoyl-diphenylphosphinoxid
2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenylphosphinsäuremethylester
15 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid
2,3,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid
2,4,6-Trimethylbenzoyl-tolylphosphinsäuremethylester
2,4,6-Trimethoxybenzoyl-diphenylphosphinoxid
2,6-Dichlorbenzoyl-phenylphosphinsäureäthylester
20 2,6-Dichlorbenzoyl-diphenylphosphinoxid
2-Chlor-6-methylthio-benzoyl-diphenylphosphinoxid
2,6-Dimethylthio-benzoyl-diphenylphosphinoxid
2,3,4,6-Tetramethylbenzoyldiphenylphosphinoxid
2-Phenyl-6-methylbenzoyl-diphenylphosphinoxid
25 2,6-Dibrombenzoyl-diphenylphosphinoxid
2,4,6-Trimethylbenzoyl-naphthylphosphinsäureäthylester
2,6-Dichlorbenzoyl-naphthylphosphinsäureäthylester
1,3-Dimethylnaphthalin-2-carbonyl-diphenylphosphinoxid
2,8-Dimethylnaphthalin-1-carbonyl-diphenylphosphinoxid
30 1,3-Dimethoxynaphthalin-2-carbonyl-diphenylphosphinoxid
1,3-Dichlornaphthalin-2-carbonyl-diphenylphosphinoxid
2,4,6-Trimethylpyridin-3-carbonyl-diphenylphosphinoxid
2,4-Dimethylfuran-3-carbonyl-diphenylphosphinoxid
2,4-Dimethoxyfuran-3-carbonyl-diphenylphosphinoxid

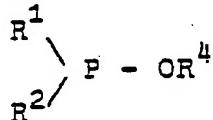
2,4,5-Trimethyl-thiophen-3-carbonyl-phenylphosphinsäuremethylester

2,4,5-Trimethyl-thiophen-3-carbonyl-diphenylphosphinoxid

- 5 Besonders bevorzugt sind dabei Aroyl-phenylphosphinsäureester bzw. Aroyldiphenylphosphinoxide, deren Aroylrest jeweils in den o-Stellungen durch Alkyl-, Alkoxy-, Halogen-, Alkylthio-Reste oder Mischungen derselben substituiert ist, beispielsweise 2,6-Dimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenyl-phosphinsäuremethylester, 2,6-Dichlorbenzoyl- oder 2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphinoxid.
- 15 Die Herstellung derartiger Verbindungen gelingt durch Umsetzung von Säurehalogeniden der Formel



- 20 mit Phosphinen der Formel



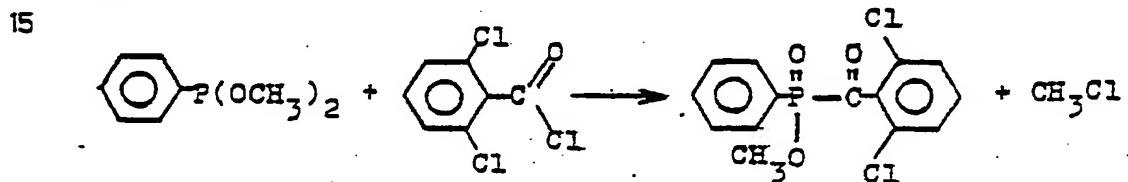
- 25 R^4 = geradkettiger oder verzweigter C₁- bis C₆-Alkyl, oder Cycloalkyl mit 5 oder 6 C-Atomen

- Die Umsetzung kann in einem Lösungsmittel, wie einem Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch, wie Petroläther, Toluol, Cyclohexan, einem Äther, anderen üblichen inerten organischen Lösungsmitteln oder auch ohne Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen -30 und +130°C, bevorzugt bei 10 bis 100°C, ausgeführt werden. Das Produkt kann aus dem Lösungs-

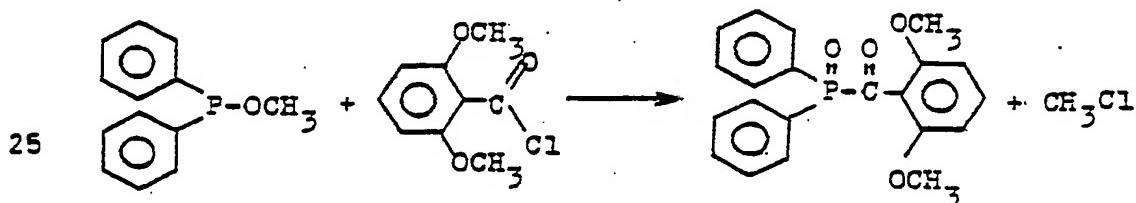
mittel "direkt" auskristallisiert werden, hinterbleibt nach dem Abdampfen oder wird im Vakuum destilliert.

Die Gewinnung der Säurehalogenide $R^3\overset{O}{C}X$ und des substituierten Phosphins $R^1R^2POR^4$ erfolgt nach Verfahren, die dem Fachmann aus der Literatur bekannt sind (z.B. Weygand-Hilgetag, Organisch-Chemische Experimentierkunst, 4. Auflage, S. 246 bis 256, J.A. Barth-Verlag, Leipzig 1970 sowie K. Sasse in Houben-Weyl, Band 12/1, S. 208 bis 209, G.Thieme-Verlag, Stuttgart).

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen lässt sich folgendermaßen beispielhaft beschreiben:



20 bzw.



Geeignete Phosphine sind z.B. Methyl-dimethoxyphosphin, Butyldimethoxyphosphin, Phenyldimethoxyphosphin, Tolyldimethoxyphosphin, Phenyldiäthoxyphosphin, Tolyldiäthoxyphosphin, Phenylisopropoxyphosphin, Tolyldiisopropoxyphosphin, Phenyl dibutoxyphosphin, Tolyldibutoxyphosphin bzw. Dimethylmethoxyphosphin, Dibutylmethoxyphosphin, Dimethylbutoxyphosphin, Diphenylmethoxyphosphin, Diphenyläthoxy-

phosphin, Diphenylpropoxypyrophosphin, Diphenylpropoxypyrophosphin,⁷ Diphenylbutoxyphosphin oder ähnliche Ausgangsmaterialien, die zu den erfindungsgemäßen Verbindungen führen.

- 5 Als Säurehalogenide eignen sich Chloride und Bromide, besonders bevorzugt sind jedoch Säurechloride.

Die Verbindungen der erfindungsgemäßen Struktur zeigen eine sehr gute Reaktivität als Photoinitiatoren für photopolymerisierbare Monomere mit mindestens einer C-C-Mehrfachbindung und Mischungen derselben miteinander und mit bekannten Zusatzstoffen. Insbesondere die bevorzugten α -disubstituierten Aroyl-diphenylphosphinoxide bzw. Aroyl-phenylphosphinsäureester besitzen darin eine ausgezeichnete Lagerstabilität bei sehr hoher Reaktivität. Dies gilt vor allem für die zumeist verwendeten Harze auf Basis der styrolhaltigen ungesättigten Polyester sowie für die styrolfreien Acrylsäureester. Mit den erfindungsgemäßen Initiatoren lassen sich zudem weiß pigmentierte Lacke vergilbungsfrei aushärten, aber auch bunt pigmentierte Harze verarbeiteten. In diesen Eigenschaften übertreffen sie die bekannten Photoinitiatoren wie z.B. Benzildimethylketal oder α -Hydroxyisobutyrophenon.

- 25 Weiterhin wurde überraschend gefunden, daß diese Vorteile erhalten bleiben oder sogar noch verstärkt werden, wenn man die bevorzugten Aroyldiphenylphosphinoxide mit bekannten Photoinitiatoren kombiniert anwendet.

- 30 Besonders wirksame synergistische Mischungen ergeben sich bei Kombinationen mit bekannten Photoinitiatoren auf Basis der aromatischen Ketone, insbesondere Benzildimethylketal, α -Hydroxyisobutyrophenon, Diäthoxyacetophenon, Benzophenon und 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon sowie 2-Chlor-thioxanthon. Dabei nutzt man durch Zugabe tert. Ami-

... sie wie Methylidiäthanolamin noch deren bekannte beschleunigende Wirkung aus. Durch Kombination der erfindungsgemäßen Initiatoren mit z.B. Benzildimethylketal gelingt es überraschend wirksame, sehr lagerstabile, aminfreie, photopolymerisierbare Massen herzustellen, die ggf. auch pigmentiert sein können.

Als photopolymerisierbare Monomere eignen sich die üblichen Verbindungen und Stoffe mit polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, die durch z.B. Aryl-, Carbonyl-, Amino-, Amid-, Amido-, Ester-, Carboxy- oder Cyanid-Gruppen, Halogenatome oder C-C-Doppel- oder C-C-Dreifachbindungen aktiviert sind. Genannt seien beispielsweise Vinyläther und Vinylester, Styrol, Vinyltoluol, Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester mit ein- und mehrwertigen Alkoholen, deren Nitrile oder Amide, Malein- und Fumarester sowie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol und Allylester wie Diallylphtalat.

Als polymerisierbare höhermolekulare Verbindungen sind beispielsweise geeignet: ungesättigte Polyester, hergestellt aus α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, ggf. im Gemisch mit gesättigten bzw. aromatischen Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure oder Terephthalsäure, durch Umsetzung mit Alkandiolen wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol oder oxalkyliertem Bisphenol-A; Epoxidacrylate, hergestellt aus Acryl- oder Methacrylsäure und aromatischen oder aliphatischen Diglycidyläthern, Polyesteracrylate (z.B. hergestellt aus hydroxylgruppenhaltigen gesättigten Polyestern und Acryl- oder Methacrylsäure) und Urethanacrylate.

Gegebenenfalls können die photopolymerisierbaren Überzugsmitte, Lacke und Druckfarben auch als wässrige Dispersio-
nen vorliegen oder zur Anwendung gebracht werden.

- Den photopolymerisierbaren Verbindungen, deren Zusammensetzung für den jeweiligen Verwendungszweck dem Fachmann ge- häufig ist, können in bekannter Weise gesättigte und/oder ungesättigte Polymere sowie weitere Zusatzstoffe wie Inhibitoren gegen die thermische Polymerisation, Paraffin, Pigmente, Farbstoffe, Peroxide, Verlaufshilfsmittel, Füllstoffe und Mattierungsmittel sowie Stabilisatoren gegen thermischen oder photochemischen Abbau zugesetzt sein.
- 10 Solche Gemische sind dem Fachmann bekannt und Art und Menge der Zusätze hängen vom jeweiligen Verwendungszweck ab. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden dabei im allgemeinen in einer Konzentration von 0,001 bis 20 %, vorzugsweise von 0,1 bis 5 % bezogen auf die photopolymerisierbare Masse eingesetzt. Sie können ggf. mit Beschleunigern kombiniert werden, die den hemmenden Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Photopolymerisation beseitigen.
- 15 20 Solche Beschleuniger bzw. Synergisten sind beispielsweise sekundäre und/oder tert. Amine wie Methyldiäthanolamin, Dimethyläthanolamin, Triäthylamin, Triäthanolamin, p-Dimethylaminobenzoësäureäthylester, Benzyl-dimethylamin, Dimethylaminoäthylacrylat, N-Phenylglycin, N-Methyl-N-Phenylglycin und analoge, dem Fachmann bekannte Verbindungen. Zur Beschleunigung der Aushärtung können weiterhin aliphatische und aromatische Halogenide dienen wie 2-Chlormethyl-naphthalin, 1-Chlor-2-chlormethyl-naphthalin sowie Radikalf bildner wie Peroxide und Azo-Verbindungen.
- 25 30 Als Strahlungsquellen für das die Polymerisation solcher Mi schungen auslösende Licht verwendet man solche, die Licht vorzugsweise im Absorptionsbereich der erfindungsgemäßen Verbindungen aussenden, d.h. zwischen 230 und 450 nm. Besonders geeignet sind Quecksilber-Niederdruckstrahler.
- 35

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 10 -

O.Z. 0050/033730

Mitteldruck- und Hochdruckstrahler sowie Leuchtstoffröhren' oder Impulsstrahler. Die genannten Lampen können ggf. dotiert sein.

- 5 Die in den nachstehenden Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich, soweit nicht anders angegeben auf das Gewicht. Volumenteile verhalten sich zu Teilen wie Liter zu Kilogramm.

10 Beispiel 1

Zu einer Mischung aus 1350 Volumenteilen Petroläther (Siedebereich 40 bis 70°C), 180 Volumenteilen N,N-Diäthylamin und 67 Volumenteilen Methanol werden unter Rühren bei 0°C 225 Teile Diphenylchlorphosphin, gelöst in 220 Volumenteilen Petroläther, zugegeben. Danach röhrt man die Mischung noch 2 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Abkühlung auf ca. +5°C saugt man das ausgeschiedene Aminhydrochlorid ab und destilliert das Filtrat zunächst bei 10 bis 20 Torr, um alles Leichtsiedende zu entfernen. Sodann wird das Diphenylmethoxyphosphin bei 0,1 bis 1 Torr fraktioniert destilliert. Sdp. 0,5 120 bis 124°C. Ausbeute: 175 Teile (80 % bezogen auf Diphenylchlorphosphin).

25 In einer Rührapparatur mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden bei 50 bis 55°C 648 Teile Methoxydiphenylphosphin zugegeben. Man röhrt noch 4 bis 5 Stunden bei 50°C nach, löst den Kolbeninhalt bei 50°C in Äther und versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther. Beim Abkühlen kristallisieren 910 Teile (87 % d.Th.) 2,4,6-Trime-thylbenzoyl-diphenylphosphinoxid. Fp.: 80 bis 81°C, schwach gelbe Kristalle.

0057474

O.Z. 0050/033730

BASF Aktiengesellschaft

- 11 -

Beispiel 2

In einer Apparatur nach Beispiel 1 werden 20 Teile 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid in 20 Volumenteilen Toluol suspendiert und zu dieser Mischung bei 50 bis 55°C unter Röhren 5 21,6 Teile Methoxydiphenylphosphin zugetropft. Man röhrt noch 3 Stunden bei 50°C nach und kristallisiert dann direkt aus Toluol um. Man erhält 32 Teile gelbliche Kristalle, Fp.: 124 bis 126°C.

10

Beispiel 3

In einer Apparatur nach Beispiel 1 werden 91 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid vorgelegt. Dazu gibt man bei 60°C innerhalb von 15 Min. 83 Teile Triäthylphosphit und röhrt 15 dann bei 80°C noch 8 Stunden nach. Der Kolbenaustrag wird bei verminderter Druck von 0,4 mm destilliert und die Fraktion bei 120 bis 122°C/0,4 mm aufgefangen. Man erhält 51 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoyl-phosphonsäurediäthylester (36 20 Prozent d.Th.) als schwach gelbliche Flüssigkeit.

Beispiel 4

Zu einer Mischung aus 1000 Volumenteilen Toluol, 421 Volumenteilen N,N-Diäthylanilin und 100 Volumenteilen Methanol werden bei 0°C 214 Teile Phenyldichlorphosphin zugegeben. Danach röhrt man noch 1 Stunde bei Raumtemperatur, saugt 25 den Niederschlag von Aminhydrochlorid ab und fraktioniert. Das Dimethoxyphenylphosphin destilliert bei 46 bis 50°C/ 30 0,2 bis 0,3 mm. Ausbeute: 190 Teile (93 % d.Th.)

Zu 182,5 Teilen 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid werden bei 35 50°C 170 Teile Dimethoxyphenylphosphin zugetropft. Man hält noch 5 Stunden bei 50°C, löst das schwach gelbliche Öl bei 70 bis 80°C in Cyclohexan und bringt das Produkt

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 12 -

O.Z. 0050/053730

dann durch Abkühlen auf 5°C zur Kristallisation. Man erhält schwach gelbliche Kristalle, Fp.: 51 bis 52°C, Ausbeute: 81 % d.Th.

- 5 Weitere Verbindungen, die analog zu Beispiel 1 bis 4 hergestellt wurden, enthält Tabelle 1.

10

15

20

25

30

35

0057474

O.Z. 0050/033730

10
20
30
40
50
60
70
80
90

Tabelle 1: Acylphosphinoxid-Derivate

	Aus- beute	Abp. (mm)	r_p °C	Analyse	H	P
2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid	07 %	-	00-01 her. ref.	75,06 75,9	6,03 6,1	0,91 0,9
2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenylphosphinurethaneester	01 %	-	51-52 her. ref.	67,55 67,5	6,29 6,5	10,26 10,1
2,4,6-Trimethylbenzoyl-phosphonatidithioester	36 %	120-122 (0,4mm)	- her.	59,15 59,3	7,39 7,6	10,92 10,7
2,6-Dichlorbenzoyl-diphenylphosphinoxid	02 %	-	154-159 her.	60,0 60,9	3,47 3,7	0,27 0,1
2,6-Dichlorbenzoyl-diphenylphosphinoxid	76 %	-	116-117 her.	60,0 60,9	3,47 3,6	0,27 0,3
2,6-Dimethoxy-diphenylphosphinoxid	00 %	-	120-126 her.	60,06 68,7	5,19 5,4	0,47 0,2
2,3,5,6-Tetramethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid	63 %	-	123-125 her.	76,21 76,2	6,36 6,5	0,56 0,4
3,4-Dimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid	90 %	-	72-74 her.	75,45 75,2	5,69 5,7	0,20 0,9

Beispiel 5

- In einem Bindemittel aus 65 Teilen eines Umsetzungsproduktes aus Bisphenol-A-diglycidäthers und Acrylsäure, 35 Teilen Butan-1,4-dioldiacrylat und 3 Teilen Methyldiäthanolamin werden 3 Teile Photoinitiator gelöst. Die fertige Mischung wird auf Glasplatten in einer Schicht von 60/ μ Dicke aufgebracht und in 10 cm Abstand unter einer Quecksilberhochdrucklampe (Leistung 80 W/cm Bodenlänge) vorbeigeführt.
- Die Reaktivität ist als die maximal mögliche Transportbandgeschwindigkeit angegeben, bei der noch eine kratzfeste Aushärtung des Lackfilms erzielt wird.

Tabelle 2: Reaktivität der Photoinitiatoren

15

	Photoinitiator	Reaktivität (Transportgeschwindigkeit m/min)
20	2,4-Dichlorbenzoyldiphenylphosphinoxid	< 10
	2,6-Dichlorbenzoylphenylphosphinoxid	30
	3,4-Dimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid	< 10
25	2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid	70
	2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphinoxid	70
	Benzylidimethylketal	60

- 30 2,6-substituierte Derivate zeigen also eine wesentlich höhere Reaktivität als Derivate, die Substituenten in anderen Stellungen des Benzoylrests tragen.

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 15 -

O.Z. 0050/033730

Beispiel 6

Ein Lacksystem analog Beispiel 5 wird mit folgenden Photoinitiatorkombinationen versetzt und wie bei Beispiel 5 geprüft.

	Photoinitiatorsystem	Reaktivität (m/min)	Pendelhärte nach König (sec) bei 12m/min
10	3 Teile Benzophenon	12	97
	2 Teile Benzophenon		
15	1 Teil 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid	75	213
	3 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid	70	188
20	2 Teile Benzophenon		
	1 Teil 2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphinoxid	75	210
	3 Teile 2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphinoxid	70	183

25

Beispiel 7

In einer Mischung aus 55 Teilen eines Umsetzungsproduktes von Bisphenol-A-diglycidäther und Acrylsäure, 45 Teilen Butandioldiacrylat, 55 Teilen Rutil-Pigment und 3 Teilen Methyldiäthanolamin werden die folgenden Photoinitiatoren gelöst. Die fertige Mischung wird mit einer Spirale (80,um) auf Glasplatten aufgezogen und unter zwei hintereinander angeordneten Hg-Hochdrucklampen (Leistung je 80 W/m) vorbeigeführt. Die Transportbandgeschwindigkeit, bei der noch

eine kratzfeste Aushärtung möglich ist, kennzeichnet die Reaktivität des Initiatorsystems.

In einem zweiten Ansatz wird obige Zusammensetzung in einer Schichtdicke von 200, μ aufgerakelt. Nach der UV-Härtung wird die Schicht abgelöst, mit Aceton gewaschen und anschließend die ausgehärtete Schichtdicke bestimmt. Man erhält so ein Maß für die Durchhärtung.

	Photoinitiator	Reaktivität (m/min)	Weißgrad nach Berger (% Rem.)	durchgehärtete Schichtdicke
10	2 Teile 2-Methylthioxanthon	12	66	130, μ
15	1,5 Teile 2-Methylthioxanthon 0,5 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoyl diphenylphosphinoxid	20	76	140, μ
	1,0 Teile 2-Methylthioxanthon			
	1,0 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoyl diphenylphosphinoxid	20	78	140, μ
20	2 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoyl phosphinoxid	6	81	70, μ

Beispiel 8

25 In einer Mischung aus 55 Teilen eines Umsetzungsproduktes von Bisphenol-A-diglycidäther und Acrylsäure, 45 Teilen Butandiol-diacrylat und 55 Teilen Rutil-Pigment werden die zu vergleichenden Photoinitiatoren gelöst. Man zieht den fertigen Lack in einer Dicke von 80, μ m auf Glasplatten auf und härtet wie in Beispiel 7 beschrieben. Man findet, daß Benzildimethylketal oder α -Hydroxyisobutyrophenon allein keine Aushärtung des pigmentierten Lackes bewirken. Ohne wesentliche Einbußen an Aushärtung können sie jedoch einen Teil des erfindungsgemäßen Initiators 2,4,6-Trimethylben-

30

35

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 17 -

O.Z. 0050/033730

~~Zoyldiphenylphosphinoxid ersetzen~~

	Initiator	Konzentration	Pendelhärte in sec. bei einer Transport- bandgeschwindigkeit von	
			6 m/min	12 m/min
5				
10	2,4,6-Trimethylbenzoyldi- phenylphosphinoxid	3 %	81	56
	2,4,6-Trimethylbenzoyldi- phenylphosphinoxid α -Hydroxyisobutyrophenon	2 % } 1 % }	78	43
15	2,4,6-Trimethylbenzoyldi- phenylphosphinoxid	2 % }	71	61
	Benzildimethylketal	1 % }		
20	α -Hydroxyisobutyrophenon	3 % }		
	Benzildimethylketal	3 % }	jeweils nur oberfläch- lich trocken	

20 Beispiel 9

Durch Veresterung von 431 Teilen Maleinsäureanhydrid und 325 Teilen Phthalsäureanhydrid mit 525 Teilen Propylen-

glykol-1,2 wird ein ungesättigter Polyester hergestellt.

25 Nach Zugabe von 0,01 % Hydrochinon wird von dem Polyester eine 66 %ige Lösung in Styrol hergestellt und darin der jeweilige Photoinitiator gelöst.

Für die Lichthärtungsversuche werden zu 100 Teilen dieser

30 Mischung 10 Teile einer 1 %igen Lösung von Paraffin (Er-
weichungsbereich 50 bis 52°C) in Styrol zugesetzt und das
Harz auf Glasplatten mit einem Filmaufziehgerät der Spalt-
tiefe 400/ μ aufgetragen. Nach etwa einminütigem Ablüften
werden die Filme mit Leuchtstofflampen (Philips TLA05/40 W),

35

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 18 -

O.Z. 0050/035730

die im Abstand von 4 cm angebracht sind, belichtet. Diese Prüfung wurde nach einer Dunkel-Lagerzeit des photopolymisierbaren Gemisches von 5 Tagen bei 60°C wiederholt. Nach einer Belichtungszeit von jeweils 2 Minuten erhält man folgende Ergebnisse:

	Photoinitiator	Konzentration	Pendelhärte nach König (sec)	sofort	nach 5 Tg. bei 60°C
10	2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid	1 %	73	73	
15	2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphinoxid	2 %	62	60	
	Pivaloyldiphenylphosphinoxid (Vergleich)	2 %	60	10	
	Benzildimethylketal (Vergleich)	2 %	45	40	
20	α-Hydroxyisobutyrophenon (Vergleich)	2 %	20	19	

Beispiel 10

- 25 Durch Veresterung von 145 Teilen Tetrahydrophthalsäureanhydrid und 175 Teile Maleinsäureanhydrid mit 260 Teilen Diäthylenglykol wird ein ungesättigtes Polyesterharz hergestellt, das 64 %ig in Styrol gelöst und mit 0,01 % Hydrochinon stabilisiert wird.
- 30 Für Lichthärtungsversuche werden zu 100 Teilen dieser Lösung 20 Teile TiO₂, 10 Teile einer 1 %igen Paraffinlösung in Styrol sowie der jeweilige Initiator in der angegebenen Menge zugesetzt. Das Harz wird mit einem Rakel in einer Schichtdicke von 60 µ auf Glasplatten aufgezogen und sofort 20 Sekunden unter einer Hg-Hochdrucklampe (100 W/cm
- 35

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 19 -

O.Z. 0050/033730

Bodenlänge) im Abstand von 10 cm bestrahlt. Man erhält folgende Ergebnisse:

	Konzentra- tion des Initiators	Pendelhärte nach König (sec)
5		
	2,4,6-Trimethylbenzoyldi-phenylphosphinoxid	1 % 126
10	2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphinoxid	1 % 81
	3,4-Dimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid	2 % 20
	Benzil, Methyldiäthanolamin	2 % + 4 % 32
15		
	Während die mit den erfindungsgemäßen Initiatoren sensibilisierten Harze nach Lagerung von 5 Tagen bei 60°C keinen nennenswerten Reaktivitätsabfall zeigten, war der Ansatz mit Benzil/Amin bereits geliert.	
20		

Beispiel 11

Zu 100 Teilen eines nach Beispiel 10 hergestellten Harzes gibt man 15 Teile einer 0,7 %igen Lösung von Paraffin (Schmpkt. 50 bis 52°C) in Styrol, in der man gleichzeitig den Photoinitiator gelöst hat. Man setzt dem Harz noch 3% Buntpigment zu, räkelt 100, μ dicke Filme auf Glas auf und belichtet 20 sec wie in Beispiel 10. Man ersieht aus diesen Ergebnissen, daß die erfindungsgemäßen Initiatoren auch zum Härteten buntpigmentierter Lacke bzw. von Druckfarben geeignet sind, auch wenn sie mit hierzu nicht oder nur wenig brauchbaren herkömmlichen Initiatoren kombiniert werden, d.h. sie zeigen einen synergistischen Effekt.

35

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 20 -

O.Z. 0050/033730

Initiator

Pendelhärte nach König in sec.
bei Pigmentierung durch
Heliogen- Heliogen- Lithol-
grün 8721 blau 7080 schar-
lach
4300

5

2 Teile 2,4,6-Trimethyl-
benzoyldiphenylphosphin-
oxid 123 129 161

10 1 Teil 2,4,6-Trimethyl-
benzoyldiphenylphosphin-
oxid } 129 125 170

15 1 Teil Benzildimethylketal }

15 2 Teile Benzildimethylketal 49 nur ober-
 flächlich
 gehärtet 169

20

25

30

35

0057474

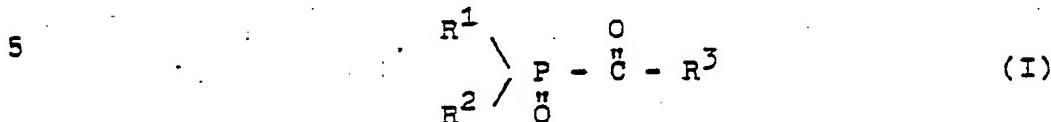
BASF Aktiengesellschaft

- 21 -

O.Z. 0050/033730

Patentansprüche

1. Acylphosphinoxid-Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Aryl-, halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Aryl-, einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest steht;

15 R² die Bedeutung von R¹ hat, wobei R¹ und R² untereinander gleich oder verschieden sein können, oder für einen Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen Aryloxy- oder einen Arylalkoxyrest steht, oder R¹ und R² miteinander zu einem Ring verbunden sind:

20 R³ für einen mindestens zweifach substituierten Phenyl-, Pyridyl-, Furyl- oder Thiophenyl-Rest steht, der mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen die Substituenten A und B trägt, die untereinander gleich oder verschieden sein können, und für 25 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiocreste, 5 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkylreste, Phenylreste oder Halogenatome stehen, oder R³ für einen mindestens 30 in den 2,8-Stellungen durch A und B substituierten α-Naphthylrest oder mindestens in den 1,3-Stellungen durch A und B substituierten β-Naphthylrest stehen.

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 22 -

O.Z. 0050/033730

2. Acylphosphinoxid-Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

5 R³ ein 2,4,6-Trimethylphenyl-, 2,3,6-Trimethylphenyl-,
2,6-Dimethoxyphenyl-, 2,6-Dichlorphenyl-, 2,6-Di-(methylthio)-phenyl- oder ein 2,3,5,6-Tetramethyl-phenylrest ist.

- 10 3. Acylphosphinoxid-Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R³ ein 2,4,6-Trimethylpyridyl-3- oder ein 2,4-Dimethyl-thiophenyl-3-Rest ist.

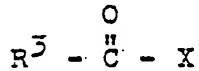
- 15 4. Acylphosphinoxid-Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

20 R³ ein 1,3-Dimethyl-naphthalin-2-, ein 2,6-Dimethyl-naphthalin-1-, ein 1,3-Dimethoxy-naphthalin-2- oder ein 2,8-Dimethoxynaphthalin-1-Rest ist.

- 25 5. Acylphosphinoxid-Verbindungen nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß

R¹ und R² die Bedeutung Phenyl oder C₁ bis C₆-Alkyl-substituiertes Phenyl haben.

- 30 6. Verfahren zur Herstellung der Acylphosphinverbindungen nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Säurehalogenide der allgemeinen Formel



35 worin X für Chlor oder Brom steht und R³ die oben genannte Bedeutung hat, mit einem Phosphin der allgemei-

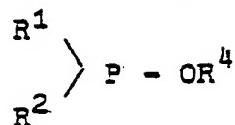
0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 23 -

O.Z. 0050/033730

nen Formel



5

worin R^1 und R^2 die oben genannte Bedeutung haben und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest oder einen Cycloalkylrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen stehen, bei Temperaturen zwischen -30 und +130°C ggf. in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels umgesetzt.

10

7. Verwendung von Acylphosphinoxid-Verbindungen nach Anspruch 1 bis 5 als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Überzugsmitteln, Lacken und Druckfarben in einer Konzentration von 0,001 % bis 20 %, vorzugsweise von 0,01 % bis 4 %.

20

8. Verwendung von Acylphosphinoxid-Verbindungen nach Anspruch 1 bis 5 als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Überzugsmitteln, Lacken und Druckfarben in Kombination mit sekundären oder tertiären Aminen.

25

9. Verwendung von Acylphosphinoxid-Verbindungen nach Anspruch 1 bis 5 als Photoinitiatoren in Kombination mit aromatischen Ketonen, in einem Mischungsverhältnis Acylphosphinoxid-Verbindung : aromatisches Keton von 10 : 1 bis 1 : 30, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 10 in Überzugsmitteln, Lacken und Druckfarben.

30

35

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 24 -

O.Z. 0050/033730

To. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschleuniger ein tert. Amin in einer Konzentration von 0,5 bis 15 % zugesetzt wird.

5 11. Verwendung von Acylphosphinoxid-Verbindungen des Anspruchs 1 bis 5 in Kombination mit einem tert. Amin sowie mit Benzophenon und bzw. oder Thioxanthon, die ggf. noch Methyl-, Isopropyl-, Chlor- oder Chlormethylreste tragen können, oder mit Benzildimethylketal, Benzoinisopropyläther, α -Hydroxyisobutyrophenon, Diethoxyacetophenon oder p.-tert.-Butyltrichloracetophenon mit der Maßgabe, daß der Gesamtgehalt an Photoinitiatorsystem zwischen 1 % und 20 % der Gesamtmenge des photopolymerisierbaren Gemisches liegt.

15

20

25

30

35